

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-092369

(43)Date of publication of application : 25.03.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 02-207800

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD
NIPPON HAKUYO KIKI KAIHATSU
KYOKAI

(22)Date of filing : 06.08.1990

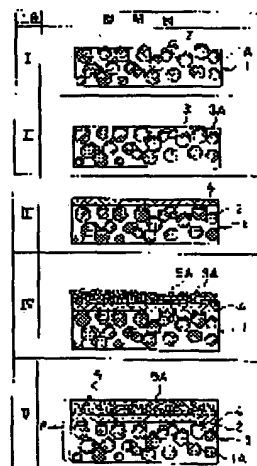
(72)Inventor : SHIMOZU MASATERU
MURATA KAZUTOSHI

(54) LOW TEMPERATURE OPERATING SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the starting time and the stopping time of a cell by reducing the resistance of an electrolyte and the electrode reaction to increase the reaction speed, and lowering the cell operative temperature.

CONSTITUTION: As a solid electrolyte, a CeO₂ system ceramics with a high oxygen ion conductivity is used, and by making the solid electrode in a thin membrane (less than 20 μ m), forming a film of a fuel electrode material on the surface of an inorganic porous base substance to increase the surface area of the fuel electrode so as to increase the contact surface with a fuel gas, and using a porous oxygen electrode to increase the contact surface with an oxidizer gas, the resistance of the solid electrolyte and the resistance of the electrode reactions can be reduced to prevent the reduction of the reaction speed. As a result, even when the cell is operated at a low temperature (less than 800° C, for example), the energy efficiency and the output intensity same as or higher than the case on a high temperature operation at 1000° C can be obtained. Consequently, the starting and a stopping of the cell can be made in a shorter time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-92369

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月25日

H 01 M 8/02

R 9062-4K
E 9062-4K
9062-4K

8/12

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 低温作動固体電解質型燃料電池

⑮ 特 願 平2-207800

⑯ 出 願 平2(1990)8月6日

⑰ 発 明 者 下 津 正 輝 岡山県玉野市迫間2033-4
⑰ 発 明 者 村 田 和 俊 岡山県玉野市和田6-11-1
⑱ 出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
⑱ 出 願 人 財団法人日本船用機器 東京都港区虎ノ門1丁目15番16号
開発協会
⑲ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

低温作動固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 無機多孔質基体と、該無機多孔質基体の表面に成膜された燃料極と、該燃料極と接触するCeO₂系セラミックスからなる厚さ20μm以下の固体電解質と、該固体電解質の他の面と接触する多孔質酸素極とを有し、上記無機多孔質基体が集電体、その空隙部が燃料ガスの通路および上記多孔質酸素極の空隙部が酸化剤ガスの通路を構成していることを特徴とする低温作動固体電解質型燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは低温で作動することができる低温作動固体電解質型燃料電池に関する。

(従来の技術)

近年、低公害の動力源として注目を集めている

燃料電池は、電解質と、この電解質の両側にそれぞれ設けられた燃料極および酸素極とから構成され、活物質としての燃料(H₂、CO、炭化水素等)と酸化剤(O₂、空気、過酸化水素等)とを外部から連続的にそれぞれの極に供給して電解質を介して起電反応を発生させ、これを電気エネルギーとして取り出すとともに、反応生成物である水を連続的に系外に排出するものである。燃料電池の一つである固体電解質型燃料電池は、電解質としてセラミックスが用いられているため、電解質の漏洩の恐れがなく、また作動温度が通常1000℃程度と高温であり電解質抵抗および電極反応抵抗が小さく、反応速度が大きいため、エネルギー効率および出力密度が高いという利点を有する。

しかし、電池の作動温度が高温であるため、電気構成材料の熱応力を少なくするために材料の線膨張係数差を極力小さくしなければならず、また高温酸化・還元状態において化学的に安定な材料を用いる必要があり、電池構成材料に制約があっ

た。一般に固体電解質としては $ZrO_2 - Y_2O_3$ (YSZ)等のセラミックスが、燃料極としては Ni 、 $Ni-YSZ$ などが、酸素極としては $LaCoO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 、 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ などの複合酸化物が用いられている。またこれらの材料で構成された単セルを組み合わせてスタックを製造する際にも、集電体、ガス通路、セル支持体、スタック支持体、ガスシール材、接着材などの材料として安価な金属材料を用いることができず、セラミックスを用いる必要があった。このセラミックス材料は、高価であり、また加工性および接合性に劣り、さらに熱伝導性が悪いため、電池の起動、停止に時間がかかるという欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、電池のエネルギー効率および出力密度を低下させることなく、電池作動温度の低温化を図ることができる低温作動固体電解質型燃料電池を提供することにある。

がって、電池を低温作動(例えば800℃以下)させた場合でも、1000℃の高温作動の場合と同等またはそれ以上のエネルギー効率および出力密度を得ることが可能になる。

このような電池作動温度の低温化により、電池構成材料の熱膨張係数にずれがあった場合でも熱応力を小さくすることができ、また高温酸化による構成材料の腐食等の問題が緩和し、スタックを製造する際の集電体、セル支持材、スタック支持材、ガスシール材、接合材などの構成材料として、安価で、電気伝導性、熱伝導性および精密加工性に優れた金属材料を用いることができる。従って、電池の低コスト化および高信頼性を図ることができる。さらにスタック全体を均一に加熱することが容易になり、電池の起動および停止をより短時間で行うことができる。

本発明に用いられる無機多孔質基体には、SUH446などの金属材料または Al_2O_3 系複合材などのセラミックスが用いられる。該多孔質基体の空隙率は30～50%とすることが好ましい。

(課題を解決するための手段)

本発明は、無機多孔質基体と、該無機多孔質基体の表面に成膜された燃料極と、該燃料極と接触する CeO_2 系セラミックスからなる厚さ520 μm 以下の固体電解質と、該固体電解質の他の面と接触する多孔質酸素極とを有し、上記無機多孔質基体が集電体、その空隙部が燃料ガスの通路および上記多孔質酸素極の空隙部が酸化剤ガスの通路を構成していることを特徴とする低温作動固体電解質型燃料電池に関する。

(作用)

本発明においては、固体電解質として酸素イオン伝導度の大きい CeO_2 系セラミックスを用い、また固体電解質の薄膜化(20 μm 以下)を図り、かつ無機多孔質基体の表面に燃料極材料を成膜して燃料極の表面積を大きくして燃料ガスとの接触面積を増加し、また多孔質状の酸素極を用いて酸化剤ガスとの接触面積を増加することにより、固体電解質の抵抗および各電極反応の抵抗を減らして反応速度の低下を防止することができる。した

また多孔質基体は、無機粒子の集合体でも無機繊維等の集合体でもよい。基体が粒子の集合体の場合には粒子の粒径を10 μm 以下とするのが好ましい。単セルを組合わせてスタックとした場合には、無機多孔質基体は集電体として機能し、その空隙部は、燃料ガスの通路となる。

本発明に用いられる燃料極としては、 Ni などの公知の燃料極材料が用いられる。この燃料極材料は、例えばPVD (physical vapor deposition)、CVD (chemical vapor deposition)、めっき等の方法により無機多孔質基体の表面に成膜される。その膜厚は、剝離防止、空隙部の保持等の点から、2 μm 以下とするのが好ましい。

本発明に用いられる固体電解質には、酸素イオン伝導度の大きい $CeO_2 - Y_2O_3$ 等の CeO_2 系セラミックスが用いられる。固体電解質は、例えばPVDやめっきなどの方法により形成することができ、その膜厚は、電池の低温作動による電解質抵抗の増加を防止するために20 μm 以下、好ましくは5～10 μm とされる。

本発明に用いられる多孔質酸素極としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等の公知の複合酸化物を用いることができる。この多孔質酸素極は、例えば酸素極材料と有機材料とを同時に固体電解質表面にPVD蒸着により成膜した後、高温熱処理により有機材料を焼却、除去することにより形成するか、有機金属化合物の噴霧熱分解法を使用することができる。多孔質酸素極の空隙率は30～50%とするのが好ましい。この空隙率は、PVD蒸着法では有機材料の使用量により調整することができる。このときの有機材料としてはポリイミド、ポリプロピレンなどのある程度の耐熱性および寸法安定性を有し、かつ600℃以上の熱処理により除去できる樹脂が用いられる。

以下、本発明を図面により詳しく説明する。

〔実施例〕

第1図は、本発明の一実施例を示す固体電解質燃料電池の製造法の説明図である。

図において、まず粒子径10μm以下の金属材料

料1Aで形成された無機多孔質基体1の表面に、燃料極材料をPVD法等により燃料極2を成膜する(工程I)。

次いで燃料極2が成膜された表面の無機多孔質基体1に、有機材料3Aをスピンナー等で塗布し、乾燥した後、この有機膜の表面を、エッチング、精密研削などの手段により、上記燃料極2の表面が露出した平滑な面3を形成する(工程II)。

次いでこの平滑な面3に、PVD、めっきなどの方法により厚さ20μm以下の固体電解質4を成膜する(工程III)。

この固体電解質4の他の一方の表面に酸素極材料5Aと有機材料3Aを同時にPVD蒸着し、これらの材料が混在した膜を形成する(工程IV)。

次に得られた無機多孔質基体1/燃料極2/有機膜3A/固体電解質4/(酸素極材料5A+有機材料3A)からなる構造物を、1000℃以下で熱処理し、構造物中の有機材料3Aを除去し、多孔質基体1/燃料極2/固体電解質4/多孔質酸素極5で構成された単セル6を得る(工程V)。

単セル6の無機多孔質基体1は、単セル6を組み合わせてスタックを作製した場合には集電体として機能し、またその空隙部は、燃料ガスの通路となる。一方、有機材料が除去されたスポンジ状の多孔質酸素極5の空隙部は、酸化剤の通路となる。

このようにして得られた単セルを複数組み合わせ、スタックとした低温作動固体電解質型燃料電池は、作動温度を800℃以下にしても、電解質抵抗および電極反応抵抗が小さく、従来の高温作動の場合と同等またはそれ以上の性能を有する。

〔発明の効果〕

本発明の低温作動固体電解質型燃料電池によれば、電解質および電極反応の抵抗を低減し反応速度を大きくすることができるため、電池作動温度を例えば800℃以下に低減できる。また電池作動温度の低温化により、電池構成材料の制約が緩和され、安価で、電気伝導性、熱伝導性および精密加工性に優れた金属材料を用いることができるため、電池の低コスト化および高信頼性を図ること

とができるとともに、電池の起動および停止時間の短縮化を図ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示す固体電解質燃料電池の製造法の説明図である。

1…無機多孔質基体、1A…無機粒子、2…燃料極、3A…有機材料、3…平滑な面、4…固体電解質、5…多孔質酸素極、5A…酸素極材料、6…単セル。

出願人 三井造船株式会社
同 日本船用機器開発協会
代理人 弁理士 川北武長

第1図

